

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11157921 A**

(43) Date of publication of application: **15.06.99**

(51) Int. Cl

**C04B 35/111**  
**H05K 1/03**  
**H05K 3/46**

(21) Application number: **10249547**

(22) Date of filing: **03.09.98**

(30) Priority: **19.09.97 JP 09255299**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **INOUE OSAMU**  
**SUGAYA YASUHIRO**  
**KATO JUNICHI**

(54) **OXIDE CERAMIC MATERIAL AND MULTILAYER WIRING BOARD USING THE SAME MATERIAL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a board material exhibiting characteristics which alumina originally has, e.g. high heat conductivity by making alumina content high and capable of simultaneously baking metal oxides with a wiring metal having low resistance and having low temperature sintering property.

SOLUTION: This oxide ceramic material consists

essentially of aluminum oxide and further contains two or more kinds of metal oxides capable of forming a fixed ratio compound having  $\cong 700^{\circ}\text{C}$  and  $\leq 1,060^{\circ}\text{C}$  liquid phase producing temperature. The two or more kinds of metal oxides capable of forming the low fixed ratio compound include a combination of manganese oxide and vanadium oxide, vanadium oxide and magnesium oxide or manganese oxide and bismuth oxide. The content of the aluminum oxide is preferably  $\cong 70$  wt. %.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-157921

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/111

C 0 4 B 35/10

D

H 0 5 K 1/03

6 1 0

H 0 5 K 1/03

6 1 0 D

3/46

3/46

H

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-249547

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月3日

(31) 優先権主張番号 特願平9-255299

(32) 優先日 平9(1997) 9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 井上 修

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 菅谷 康博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 加藤 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 酸化物セラミックス材料およびこれを用いた多層配線基板

(57) 【要約】

【課題】 アルミナの含有率を高くして、高熱伝導率等のアルミナ本来の特性を示し、同時に、低抵抗な配線金属と同時焼成可能な、低温焼結性を持つ基板材料を与える。

【解決手段】 主成分として酸化アルミニウムを含み、さらに液相生成温度が700℃以上1060℃以下の定比化合物を形成しうる2種類以上の金属酸化物を含む酸化物セラミックス材料。低比化合物を形成しうる2種類以上の金属酸化物としては、酸化マンガンと酸化バナジウム、酸化バナジウムと酸化マグネシウム、酸化マンガンを酸化ビスマスの組み合わせが挙げられる。また酸化アルミニウムの含有量は70重量パーセント以上であることが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化アルミニウムを主成分として含み、副成分として、液相生成温度が 700℃以上 1060℃以下の定比化合物を形成しうる 2 種類以上の金属酸化物を含むことを特徴とする酸化物セラミックス材料。

【請求項 2】 上記定比化合物を形成しうる 2 種類以上の金属酸化物の少なくとも一方が、酸化マンガンを又は酸化バナジウムであることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 3】 上記定比化合物を形成しうる 2 種類以上の金属酸化物が、酸化マンガンをと酸化バナジウムの組み合わせ、酸化バナジウムと酸化マグネシウムの組み合わせ、酸化マンガンをと酸化ビスマスの組み合わせからなる群から選ばれ少なくとも一つの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 4】 さらに、酸化マンガンをと酸化チタンを同時に含むこと特徴とする請求項 1～3 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 5】 上記副成分として少なくとも酸化マンガンを、酸化バナジウム及び酸化チタンを含み、さらに次の A 群の酸化物を 1 種類以上含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。A 群：酸化ビスマス、酸化銅。

【請求項 6】 上記副成分として少なくとも酸化マンガンを、酸化バナジウム及び酸化チタンを含み、さらに次の B 群の酸化物を 1 種類以上含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。B 群：酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム。

【請求項 7】 上記副成分として酸化マンガンを、酸化バナジウム及び酸化チタンを含み、さらに次の A 群および B 群の酸化物をそれぞれ 1 種類以上含むことを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の酸化物セラミックス材料。

A 群：酸化ビスマス、酸化銅

B 群：酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム。

【請求項 8】 上記副成分を構成する酸化マンガンを、酸化バナジウム、酸化チタン、そして上記 A 群と B 群のそれぞれから選ばれた 1 種類以上の酸化物の合計量に対する上記各酸化物の比率が、それぞれ

15 重量% ≤ 酸化マンガンを ≤ 40 重量%、

20 重量% ≤ 酸化バナジウム ≤ 70 重量%、

1 重量% ≤ 酸化チタン ≤ 10 重量%、

5 重量% ≤ A 群酸化物 ≤ 40 重量%、

1 重量% ≤ B 群酸化物 ≤ 10 重量%

であることを特徴とする請求項 7 に記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 9】 上記酸化アルミニウムの含有率が 70 重量%以上 98 重量%以下であることを特徴とする請求項

1～8 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 10】 1060℃以下の温度で焼成可能であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 11】 960℃以下の温度で焼成可能であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 12】 熱伝導率が 5 W/m・K 以上であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料。

【請求項 13】 請求項 1～12 のいずれか一つに記載の酸化物セラミックス材料からなる絶縁層と、導体を少なくとも有することを特徴とする多層配線基板。

【請求項 14】 上記導体が銅または銀を主成分とすることを特徴とする請求項 13 に記載の多層配線基板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、LSI、IC やチップ部品を搭載した無機多層配線基板やその他広範囲の用途に用いられる、アルミナ（酸化アルミニウム、 $Al_2O_3$ ）を主体とした酸化物セラミック材料、およびこれを用いた多層配線基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体 IC 等を実装する多層配線基板には、大きく分けてガラスエポキシ等の有機材料が主体となる有機系基板と、アルミナ等のセラミックスやガラスが主体となる無機系基板がある。無機系基板は、一般に耐熱性が高く、高熱伝導、低熱膨張、高信頼性といった特徴を有し、幅広く用いられている。無機系多層基板は、大きく、HTCC（High Temperature Co-fired Ceramics）系と LTCC（Low Temperature Co-fired Ceramics）系に分類できる。HTCC は基材として、 $Al_2O_3$  や  $AlN$ 、 $BeO$ 、 $SiC-BeO$  などを用いたものである。これらのセラミックス材料は、粉末状の原料を成形した後、1600℃以上の高温で焼成することによって製造される。このため、多層基板の内部に形成される導体材料としては、融点の高い Mo や W が用いられる。この Mo や W は、導体としては抵抗率が高いという欠点があるが、抵抗率の低い Ag や Cu は融点が低く、高温での焼成では融解してしまい、配線導体として用いることができない。また、1600℃以上という焼成温度は、エネルギー的にも大きな損失である。

【0003】 そこで、アルミナ等のセラミックス原料を、Ag や Cu の溶けない低温で焼結可能としたものが、LTCC である。LTCC は、セラミック原料に、低融点のガラス原料を混合することによって、低温での焼成を可能としたもので、例えば、ほうけい酸鉛ガラス + アルミナや、ほうけい酸ガラス + コージエライト系、その他各種の組成系がある。これらは 900℃以下の温

度で焼成可能であるために、低抵抗の Ag や Cu を内部導体として用いることができる。このため無機系多層基板としては、HTCC よりもこの LTCC が、現在主流になりつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの LTCC では、低温焼成のためにガラスを 50 重量% 程度以上含有している。ガラスは熱伝導率が低いため、HTCC 用材料の有している高熱伝導率という特性は、LTCC では失われるという問題点を有する。

【0005】本発明は、上記の課題を解決するために、熱伝導率の高いアルミナの含有率を大きくしたまま、低温で焼成可能とすることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】以上のような問題点を解決するために、本発明の酸化物セラミック材料は、主成分がアルミナで、副成分として、液相生成温度が 700℃ 以上 1060℃ 以下の定比化合物を形成しうる 2 種類以上の金属酸化物を含むことを特徴とする。ここで言う液相生成温度とは、その定比化合物を加熱昇温した時に、初めて液相が生じる温度のことで、多くの場合、その温度で、その定比化合物は分解して、液相と他の化合物になる。

【0007】この定比化合物を形成しうる 2 種類以上の金属酸化物の少なくとも一種類が、酸化マンガ、酸化バナジウムのいずれかであることが望ましく、特に、酸化マンガと酸化バナジウム、酸化バナジウムと酸化マグネシウム、酸化マンガと酸化ビスマスのいずれかの組み合わせであることが望ましい。

【0008】さらに、第 4 及び 5 番目の成分として、酸化マンガと酸化チタンを含むことが望ましい。ただし、定比化合物を形成する酸化物として、酸化マンガが酸化チタンのいずれか一方が含まれる場合には、もう一方のみを第 4 成分として含めばよい。

【0009】その中でも特に、副成分として酸化マンガと酸化バナジウム及び酸化チタンとを少なくとも含み、さらに酸化ビスマスと酸化銅からなる群から 1 種類以上、および／または酸化カルシウム、酸化ストロンチウム及び酸化バリウムからなる群から 1 種類以上含むことが望ましい。

【0010】また、このセラミックスに含まれる酸化アルミニウムは 70 重量% 以上、98 重量% 以下であることが望ましい。

【0011】また、本材料は、1060℃ 以下の温度で焼成されることが望ましく、さらに 960℃ 以下の温度で焼成されることがより望ましい。

【0012】また、本材料の熱伝導率が、5 W/m・K 以上であることが望ましい。

【0013】また、本発明の無機多層基板は、上記のセラミックス材料からなる絶縁層と、導体を少なくとも有

する。この導体は銅または銀を主成分とすることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。アルミナ（酸化アルミニウム、 $Al_2O_3$ ）と各種の金属酸化物の粉末を、ボールミル等の混合機を用いて良く混合する。この混合粉末に、ポリビニルアルコール等の成形用有機バインダを少量混合し、メッシュを通過させて顆粒状に造粒する。この造粒粉末を適当なサイズの金型に入れ、加圧プレスを用いて成形し、成形体を得る。

【0015】また同じ混合粉末に、シート成型用の有機バインダと溶剤を十分に混合・混練してスラリーを作製し、このスラリーを、ベースフィルム上に引きのばしてシート状に形成した後、このシートを乾燥して、グリーンシートとする。

【0016】一方、導体用金属またはその前駆体粉末と、酸化物ガラス粉末、有機バインダと溶剤とからなる有機ビヒクル成分とを十分に混合・混練して内層配線用導体ペーストを作製する。同一組成、あるいは組成比を若干変えて、同様にビア用導体ペーストを作製する。先に作製したグリーンシートにビア孔加工を施す。その後、ビア用導体ペーストをグリーンシートのビア孔に充填する。次に内層配線用導体ペーストを用いて、グリーンシート上に配線パターンを印刷した後、これらのグリーンシートを積層して積層体を形成する。以上のようにして用意した、本発明の酸化物を主成分とする成形体とグリーンシート積層体とを、加熱炉内で 600℃ 程度の温度で脱バインダ処理し、その後さらに 1000℃ 前後の適当な温度で焼成して、焼結体および多層基板を得る。

【0017】本発明では、アルミナ粉末と酸化マンガ、酸化バナジウム、酸化チタン粉末等を混合することにより、通常のアルミナに比べてはるかに低い温度で焼結可能とすることが出来、製造エネルギーや製造に使用する炉のコストに関して、非常に有利となる。また、1060℃ 以下で焼成可能となるため、低抵抗の Cu を導体として用いて同時焼成することができ、多層基板等へ応用した場合に、高い熱伝導を保つことができる。さらに、酸化ビスマス粉末あるいは酸化銅粉末と混合することにより、より低い温度で焼結可能とすることが出来、960℃ 以下で焼成可能となるため、低抵抗の Ag を導体として用いて同時焼成することができる。

【0018】さらに、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムのいずれか 1 種類以上を含めば、その誘電的な特性が改善される。ただしアルミナの量は、これらを含めた全体の 70 重量% 以上、より望ましくは 80 重量% 以上とするのが良い。また、以上のアルミナ以外の添加物は、その相互の比率が特定範囲内となる方が、焼結性、誘電特性とも、より良くなる。

【0019】原料に用いるアルミナ粉末の粒径としては、極端に荒くない限り使用可能であるが、より低温で高密度とするためには、粒径が小さい方が良く、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。一方、成形する場合のことを考えると、あまり小さすぎると扱いにくいので、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。アルミナ以外の添加物の粒径は、これよりも多少大きくてもかまわない。

【0020】本発明の多層基板に用いる導体は、特に限定されないが、低温で焼結可能であるという特徴を生かすためには、低抵抗な銅や銀を主成分とすることが望ましい。特に銀を用いる方が、空气中で脱バインダ可能であるために、望ましい。

【0021】成形体やグリーンシートの作製方法は特に限定はなく、例えば金型一軸成形法、等方圧プレス法や、ドクターブレード法、カレンダ法、ロールコーター法などが使用できる。

【0022】またシートを保持するベースフィルムとしては、例えばポリエチレン系樹脂やポリエステル系樹脂、紙などが使用できる。さらに絶縁シートにピア孔加工を施す方法としては、例えばパンチングやレーザー加工などが使用できる。

【0023】積層体の熱処理の雰囲気は特に限定は無く、用いる導体金属の種類と、脱バインダ、メタライズ、焼成などの目的に応じ適宜選択でき、例えば大気、窒素、水素、二酸化炭素あるいはそれらの混合ガスなどが使用できる。

【0024】本発明により、アルミナを主体とするセラミックスが低温で焼結する理由は明らかではないが、一応以下のように考えられる。すなわち、難焼結性のアルミナを低温で焼結させようとする場合、添加物による液相の介在は不可欠である。しかしながら、液相が生成しさえすれば良いという訳ではなく、液相生成温度が重要である。すなわち、液相生成温度が高すぎると、当然ながら低温での焼結に寄与できない。逆に液相があまりに低い温度、例えば $650^{\circ}\text{C}$ ぐらいで生成すると、 $650^{\circ}\text{C}$ 付近では液相が存在しても、温度が低すぎて物質移動速度が遅いために焼結があまり進展せず、またこの液相

存在下で、焼成温度を物質移動速度が大きくなる $800^{\circ}\text{C}$ 程度以上に上げると、焼結が進展する以前に、液相だけが焼結体より下にしみ出してしまい、この場合も焼結に寄与できない。

【0025】これに対して特定の液相生成温度を持つ定比化合物を形成しうる添加物を用いると、この定比化合物の生成によって、液相の生成温度が特定範囲に限定され、その結果、効果的にアルミナの焼結促進に寄与できるものと考えられる。定比化合物の液相生成温度を $700^{\circ}\text{C}$ 以上、 $1060^{\circ}\text{C}$ 以下に限定するのも、同じ理由による。なお、酸化マンガンを酸化バナジウムを含む系が特に効果的であるのは、生成する液相とアルミナの濡れ性や、液相へのアルミナの溶解性が、液相組成によって異なるためと考えられる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

＜実施例1＞出発物質として、試薬の酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )粉末、および各種金属酸化物の粉末を用いた。これらを、表1の組成比となり、かつ合計重量が $200\text{g}$ となるように秤量し、アルミナボールを用いたボールミルにて12時間、湿式混合した。粉末を乾燥後、少量のポリビニルアルコール水溶液を混合し、 $\#32$ メッシュのふるいを通過させて製粒した。この粉末を、金型にて、直径 $12\text{mm}$ 、厚さ約 $1\text{mm}$ のサイズに一軸加圧成形した。得られた成形体を、空气中 $500^{\circ}\text{C}$ にて1時間加熱してバインダアウトを行った後、 $1060^{\circ}\text{C}$ にて30分間焼成した。焼結体のサイズと重量を測定して焼結密度を算出した。

【0027】また、同じ焼結体を複数作製し、これを粉碎して、ピクノメーターを用いて真密度を測定し、焼結密度/真密度より相対焼結密度を求めた。また、レーザーフラッシュ法にて、試料の熱伝導率を測定した。結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

No	組成比 (wt %)			定比化合物の有無 液相生成温度(℃)	密度 (%)	熱伝導率 W/m·K	実施例 比較例
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	第2成分	第3成分				
1	100			—	56	2	比
2	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	(1560)	58	3	比
3	90	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	(690)	59	3	比
4	90	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	(820)	58	3	比
5	90	MgO	10	(2830)	55	3	比
6	90	TiO <sub>2</sub>	10	(1840)	55	2	比
7	90	ZnO	10	(ZnOは昇華性)	52	2	比
8	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5	800	99	19	実
9	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	900	99	18	実
10	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 MgO 5	融解化合物無し	60	3	比
11	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 TiO <sub>2</sub> 5	1360	75	5	比
12	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 ZnO 5	定比化合物無し	55	3	比
13	90	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 MgO 5	760, 950	98	16	実
14	90	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 TiO <sub>2</sub> 5	定比化合物無し	58	3	比
15	90	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 ZnO 5	650, 880	62	4	比
16	90	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 TiO <sub>2</sub> 5	865, 1210, 1275	89	11	実
17	90	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 ZnO 5	定比化合物無し	61	3	比
18	90	MgO	5 TiO <sub>2</sub> 5	1620	60	3	比
19	90	MgO	5 ZnO 5	定比化合物無し	57	3	比
20	90	TiO <sub>2</sub>	5 ZnO 5	1550	54	2	比
21	90	SnO <sub>2</sub>	5 PbO 5	1060	87	10	実
22	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5 SiO <sub>2</sub> 5	1290	60	4	比
23	90	BaO	5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5	740	94	14	実
24	90	CaO	5 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5	778, 1015, 1380	95	14	実

【0029】表1から明らかなように、アルミナ単独、あるいは各種の添加物を1種類のみ用いた場合、用いた添加物の融点が低い、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>であっても、まったく焼結しなかった。これに対して、試料No. 8, 9, 13, 16, 21, 23, 24のように、定比化合物を形成しうる酸化物の組み合わせで、かつその液相生成温度が700℃以上1060℃以下の場合には、かなり高密度となり、熱伝導率も10W/m・K以上となった。

【0030】試料No. 11, 18, 20, 22は定比化合物を形成するが、その液相生成温度が高すぎ、一方、試料No. 15も定比化合物を形成するが、その液相生成温度が650℃と、700℃より低いため、焼結はあまり進まなかった。なお、このNo. 16やNo. 24からわかるように、定比化合物を2種類以上形成する場合、その内の最も低い液相生成温度が、700℃以上1060℃以下である必要がある。

【0031】次に、低温焼結性を示した試料No. 8, 9, 13, 16, 21, 23, 24を比較してみると、試料No. 8, 9, 13が最も高密度であり、No. 23と24がこれに次、No. 16と21は、他のものに比べて低密度であった。従って、酸化マンガンを酸化バナジウムを含む組み合わせが効果が大きく、特に酸化マンガんと酸化バナジウム、酸化マンガんと酸化ビスマス、酸化バナジウムと酸化マグネシウムの組み合わせが、最大の効果を発揮した。

【0032】＜実施例2＞実施例1と同様の方法で、表2の組成比となる原料粉末を調製し、これより実施例1と同様の方法で、940℃にて6時間焼成し、焼結体を作製し、同様に相対焼結密度と熱伝導率を測定した。結果を表2に示した。

【0033】

【表2】

No	組成比 (w t %)					密度 (%)	熱伝導率 W/m·K	誘電損 at1MHz	実 比
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	第2成分	第3成分	第4成分	第5成分				
1	100					56	3	---	比
2	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10			56	3	---	比
3	70	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30			54	2	---	比
4	60	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40			52	2	---	比
5	90	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10			57	3	---	比
6	70	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30			59	3	---	比
7	60	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40			60	4	---	比
8	98	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	90	10	0.89	実
9	96	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	92	12	0.78	実
10	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	94	14	0.61	実
11	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	95	15	0.58	実
12	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	94	13	0.57	実
13	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	96	18	0.51	実
14	80	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	99	10	0.45	実
15	70	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	97	8	0.55	実
16	60	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	92	3	0.93	比
17	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	95	14	0.58	実
18	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 TiO <sub>2</sub>	99	21	0.02	実
19	88	MgO	6	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	94	12	0.66	実
20	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	TiO <sub>2</sub>	3 MgO 3 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99	19	0.03	実
21	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99	20	0.26	実
22	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 MgO	99	19	0.24	実
23	88	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 MgO 3 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99	18	0.33	実
24	88	MgO	4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4 TiO <sub>2</sub>	93	11	0.78	実

【0034】表2から明らかなように、アルミナ単独、あるいは各種の添加物を1種類のみ用いた場合、低融点の添加物量が40重量%まで多くなっても、焼結体の密度は高くなり、また熱伝導率も低かった。これに対して、低液相生成温度の定比化合物を形成する、MnとVの酸化物の複合添加では、少量の添加でも顕著な緻密化の効果が認められ、緻密化に伴って熱伝導率も向上した。しかしながら、添加量がある程度以上となると、熱伝導率は低下し始め、添加量40重量%では極端に低くなった。

【0035】本発明のアルミナ量を70重量%以上に限定するのは、70重量%未満となると、この実施例に示されるように、アルミナの含有量が減少しすぎて、アルミナ本来の特性が発揮されなくなるためであり、さらには、アルミナ量は80重量%以上であることがより望ましい。一方、アルミナが一定以上含まれるのであれば、2種類の酸化物、本実施例での酸化マンガンと酸化バナジウムの混合比率は、緻密化と熱伝導率に関する限り、試料No. 13～15に示されるように1:1の比率である必要はなく、かなり幅広い任意の比率で用いることが可能であった。

【0036】次に、同じアルミナ含有率(88重量%)で比較すると、試料No. 13はMnとVの酸化物を含むのに対して、試料No. 18は、さらにTiの酸化物を含み、MnとTiを同時に含むこととなる。その結果、MnとVのみの試料No. 13よりも、より高密度でかつ高熱伝導率となった。同様の関係は、MgとVの酸化物を含む試料No. 19に、さらにMnとTiの酸

化物を加えた試料No. 20の間にも見られた。

【0037】すなわち、実施例1に示したように、MnとTiのみの添加自体は、低温焼結にあまり寄与しなかったが、低温焼結を可能とする2種類の金属酸化物に、さらにMnとTiの酸化物を含むことによって、より緻密化し、より高熱伝導率となった。なお2種類の酸化物の内1種類がMnかTiの酸化物の場合には、もう一方のみを加えれば良いことは、試料No. 18より明白である。

【0038】次に、試料No. 21では、MnとVにさらにBiを加えたもので、MnとVのみの試料No. 13およびMnとBiのみの試料No. 17と比べ、より緻密化した。これは、MnとV、MnとBiという、低液相生成温度の定比化合物を形成する2種類の酸化物の組み合わせを、2組含む系であり、このように、複数含むことによって、より効果が顕著となった。

【0039】試料No. 22も同様に、MgとV、MnとVを含み、No. 23もMgとV、MnとBiを含むために、より効果的である。ところが、第3成分を含んでも、試料No. 24のような場合には、No. 19に比べて特に優位性はなかった。さらに、最も高密度、高熱伝導率となった、No. 18, 20, 21, 23を比較すると、Mn, V, Tiの3成分を同時に含むNo. 18と20が、誘電損失が特に小さいという特徴があった。

【0040】以上をまとめると、低液相生成温度の定比化合物を形成する2種類の酸化物の組み合わせを、2組以上含むか、または、1組とMnとTiを含むことで、

1組合むよりも、より緻密化、高熱伝導率化が可能であった。また、誘電損失も考慮すると、Mn, V, Tiの3成分を同時に含むものが、最も良好であった。

【0041】＜実施例3＞実施例1と同様の方法で、各成分の酸化物の重量比が表3の組成比となる原料粉末を調製した。なお、アルカリ土類金属には、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムを原料粉末として用い、それぞれ熱分解してCaO, SrO, BaOと

なった時の重量比が（表3）となるように秤量した。これより（実施例1）と同様の方法で、900～1040℃の各温度で1時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度を測定し、96%以上となる最も低い焼結温度を求めた。またこの時の焼結体の熱伝導率と誘電損失を測定した。結果を表3に示した。

【0042】

【表3】

No	組成比 (wt%)							温度 ℃	熱伝導率 W/m·K	誘電損 at1MHz	実 比
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	アルカリ土				
1	90.0	3.0	6.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1000	14	0.010	実
2	90.0	2.7	5.4	0.9	1.0	0.0	0.0	960	15	0.008	実
3	90.0	2.4	4.8	0.8	2.0	0.0	0.0	940	14	0.007	実
4	90.0	2.7	5.4	0.9	0.0	1.0	0.0	960	15	0.010	実
5	90.0	2.4	4.8	0.8	0.0	2.0	0.0	940	15	0.009	実
6	90.0	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	0.0	920	16	0.007	実
7	90.0	1.8	3.6	0.6	2.0	2.0	0.0	920	15	0.012	実
8	89.9	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Sr 0.1	920	14	0.005	実
9	89.8	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Sr 0.2	940	14	0.002	実
10	89.5	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Sr 0.5	940	14	0.0006	実
11	89.0	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Sr 1.0	960	14	0.001	実
12	88.5	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Sr 1.5	980	13	0.002	実
13	89.5	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Ca 0.5	940	14	0.0008	実
14	89.5	2.4	4.8	0.8	1.0	1.0	Ba 0.5	940	13	0.0004	実
15	89.5	3.0	6.0	1.0	0.0	0.0	Ca 0.5	980	14	0.003	実
16	89.5	3.0	6.0	1.0	0.0	0.0	Sr 0.5	980	14	0.002	実
17	89.5	3.0	6.0	1.0	0.0	0.0	Ba 0.5	980	13	0.002	実
18	89.5	2.7	5.4	0.9	1.0	0.0	Sr 0.5	960	14	0.001	実
19	89.5	2.7	5.4	0.9	0.0	1.0	Sr 0.5	960	14	0.002	実
20	89.5	0.0	6.3	1.1	1.3	1.3	Sr 0.5	—	—	未焼結	比
21	89.5	4.6	0.0	1.4	2.0	2.0	Sr 0.5	1040	14	0.023	実
22	89.5	2.6	5.2	0.0	1.1	1.1	Sr 0.5	960	14	0.033	実
23	79.0	4.8	9.6	1.6	2.0	2.0	Sr 1.0	900	9	0.051	実
24	68.5	7.2	14.4	2.4	3.0	3.0	Sr 1.5	900	4	0.345	比

【0043】表3から明らかなように、Mn, V, TiにさらにBi, Cuを単独、あるいは複合添加することで、より低温で緻密化可能となった。また、Ca, Sr, Baを加えることで、誘電損失が大幅に改善された。

【0044】＜実施例4＞実施例3と同様の方法で、アルミナが90重量%、その他の成分の合計が10重量%

となり、このその他の成分中の各酸化物の重量比が表4となる原料粉末を調製し、これより実施例3と同様の方法で、920℃の各温度で2時間焼成した。得られた焼結体の相対密度、熱伝導率、誘電損失を測定した。結果を表4に示した。

【0045】

【表4】



No	組成比 (wt%)						密度 (%)	熱伝導 W/m·K	誘電損失 at1MHz	実施例比較例
	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	SrO				
1	10	50	5	15	15	5	93	12	0.080	比
2	15	50	5	15	10	5	96	15	0.010	実
3	40	40	5	5	5	5	96	14	0.011	実
4	50	30	5	5	5	5	92	12	0.075	比
5	40	10	5	20	20	5	89	9	0.106	比
6	30	20	5	20	20	5	93	12	0.047	実
7	16	70	2	5	5	2	92	11	0.035	実
8	8	80	1	5	5	1	86	8	0.244	比
9	25	45	0	15	10	5	91	12	0.082	比
10	25	45	1	14	10	5	94	13	0.018	実
11	25	45	10	10	5	5	97	14	0.008	実
12	25	40	15	10	5	5	90	11	0.073	比
13	30	55	10	0	0	5	90	11	0.068	比
14	30	55	5	5	0	5	93	12	0.024	実
15	20	30	5	40	0	5	92	12	0.033	実
16	15	30	5	45	0	5	89	10	0.132	比
17	30	55	5	3	2	5	93	12	0.029	実
18	20	30	5	30	10	5	97	15	0.004	実
19	15	30	5	30	15	5	91	12	0.056	比
20	15	30	5	0	45	5	90	11	0.061	比
21	25	45	5	15	10	0	97	17	0.463	比
22	25	45	5	15	9	1	99	18	0.001	実
23	25	45	5	10	5	10	98	18	0.002	実
24	20	40	5	10	5	15	91	12	0.145	比

【0046】表4から明らかなように、Mn、V、Ti、Bi、Cu、Sr複合添加系で、密度、熱伝導率、誘電損失の全てが良好となるのは、酸化マンガンが15重量%以上40重量%以下、酸化バナジウムが20重量%以上70重量%以下、酸化チタンが1重量%以上5重量%以下、酸化ビスマスと酸化銅の合計量が5重量%以上40重量%以下、炭酸ストロンチウムの量が、酸化ストロンチウム換算で1重量%以上10重量%以下の場合であった。

【0047】本発明者は、ストロンチウムをカルシウム、バリウム、あるいはこれらの組み合わせに変えて同様の実験を行ったが、いずれの場合も、その合計量が酸化物換算で1重量%以上10重量%以下の場合に、密度、熱伝導率、誘電損失の全てが良好となった。

【0048】また、本発明者は、アルミナの量を70～98重量%に変えて、同様の実験を行った。その結果、アルミナ量が増加するほど、良好な特性とするためには、より高い温度で焼成する必要が生じ、また減少するほど、得られる焼結体の熱伝導率が低下したが、添加物間の比率については、酸化マンガンが15重量%以上40重量%以下、酸化バナジウムが20重量%以上70重量%以下、酸化チタンが1重量%以上5重量%以下、酸化ビスマスと酸化銅の合計量が5重量%以上40重量%以下、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムの合計量が、酸化物換算で1重量%以上10重量%以下の場合に、最も良好な特性が得られた。

【0049】＜実施例5＞実施例1と同様の方法で、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が90重量%、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が3重量%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が5

重量%、TiO<sub>2</sub>が2重量%となるように秤量し、湿式混合、乾燥後、この混合粉末70重量%にバインダとしてバインダとしてアクリル系樹脂15重量%と、溶剤としてトルエンを15重量%用意し、ボールミルで十分に混合、混練した後、脱泡し、スラリーを作製した。このスラリーを、表面に離型処理を施したベースフィルム（ポリフェニルサルファイド）上にドクターブレード法で厚み約200μmのシート状に成形した。比較のため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を99重量%、MgOを1重量%含む粉末を用いて、上記と同様にスラリーを作製し、ベースフィルム上にアルミナグリーンシートを作製した。

【0050】次に導体ペーストの原料として、銀または銅とガラスの粉末を用意した。これらの粉末に、有機バインダとしてエチルセルロース系樹脂を、溶剤としてのテルピネオールを適量加え、3本ロールで十分に混合、混練して内層配線導体用ペーストとビア導体用ペーストをそれぞれ作製した。

【0051】次に、グリーンシートの所定箇所にφ0.15mmのビア孔をパンチングにより穿孔し、必要枚数の絶縁シートのビア孔にビア用導体ペーストを充填した後、内層配線用ペーストを用いてシート上にスクリーン印刷法により配線パターンを形成した。ベースフィルムをはがして絶縁シートを積層し、80℃で熱圧着して積層体を得た。

【0052】導体中の金属が銀の場合、得られた積層体を加熱炉内の大気中600℃で脱バインダ処理した後、さらに所定の温度にて焼成した。また金属が銅の場合、積層体を加熱炉内で、酸素60ppmを含む窒素中雰囲気

気下にて700℃で脱バインダ処理し、さらに所定の温度にて、酸素20ppmを含む窒素ガス雰囲気中で焼成した。こうして得られた無機多層配線基板の内層配線とビア導体の導通および基板強度を評価した。結果を表5

に示した。

【0053】

【表5】

No	基板組成(w t %)		導体組成	焼成温度 (℃)	配線導通	基板強度
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加物				
1	99%	MgO	Ag	900	良好	無
2	99%	MgO	Ag	1000	断線	無
3	99%	MgO	Ag	1100	断線	無
4	99%	MgO	Ag	1300	断線	低
5	99%	MgO	Ag	1500	断線	良好
6	99%	MgO	Ag	1600	断線	良好
7	99%	MgO	Cu	900	良好	無
8	99%	MgO	Cu	1000	良好	無
9	99%	MgO	Cu	1100	断線	無
10	99%	MgO	Cu	1300	断線	低
11	99%	MgO	Cu	1500	断線	良好
12	99%	MgO	Cu	1600	断線	良好
13	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ag	900	良好	良好
14	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ag	1000	断線	良好
15	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ag	1100	断線	良好
16	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ag	1300	断線	熔融
17	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ag	1500	断線	熔融
18	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ag	1600	断線	熔融
19	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Cu	900	良好	良好
20	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Cu	1000	良好	良好
21	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Cu	1100	断線	良好
22	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Cu	1300	断線	熔融
23	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Cu	1500	断線	熔融
24	90%	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TiO <sub>2</sub>	Cu	1600	断線	熔融

【0054】表5より明らかなように、低抵抗の銀や銅を主成分とする導体を用いた場合、その融点に合わせて、Agを導体とした場合は940℃程度以下、Cuを導体とした場合は1060℃程度以下で焼成する必要があるが、本発明の材料を用いた場合、900℃以下でも緻密化可能であるため、1060℃以下の適当な焼成温度を選ぶことができ、導体の導通、基板強度等も問題がない。これに対して、従来のアルミナの場合、基板としての強度が発現する温度(1500℃以上)で焼成すると銀や銅が融解してしまい、導体が断線し、使用することができなかった。

【0055】

【発明の効果】以上のように本発明は、酸化アルミニウムと、特定の2種類以上の金属酸化物を含有するセラミック材料であり、従来よりも遥かに低温で焼成することが可能であるため、エネルギーコストや使用する炉の制限が緩くなる。また、酸化アルミニウムの含有量が多いために、熱伝導率が高いなど、本来のアルミナに類似した特性を示し、アルミナの代替え材料として用いることができる。また1060℃以下で焼結可能なために、その内部に、抵抗率の低い銅や銀を主成分とする導体を含む構成とすることができ、無機多層基板その他の電極・配線を含む用途に極めて有用である。